

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103646

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C03C 17/25

(21)Application number : 10-277372

(71)Applicant : NE CHEMCAT CORP

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : SANO YASUTO

(54) CLEARLY COLORING COMPOSITION FOR INORGANIC MATERIAL SUCH AS GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive and highly durable clearly colored film by including a gold compound, silicon compound, titanium compound, bismuth compound, resin and organic solvent.

SOLUTION: This clearly colored film comprises a gold compound, silicon compound, titanium compound, bismuth compound, resin and organic solvent; wherein the gold compound is pref. an organogold compound, by baking it, gold colloid particles are produced, running to color development to effect coloring the glass substrate bearing this film; the silicon compound is pref. an organosilicon compound which, after baked, runs to silicon oxide, which effects red color development of this film without significantly affecting the absorption peak of gold; the titanium compound is pref. an organotitanium compound which, after baked, runs to titanium oxide, which effects blue-based color development of this film through shifting the absorption peak of gold to long wavelength side; the bismuth compound is pref. an organobismuth compound; when it is baked, the bismuth is liable to run to an alloy together with another base metal, effecting a fall of the melting point of the colored film, therefore affording the aimed high-quality colored film even at relatively low baking temperatures; furthermore, the bismuth compound has such effect as to highly disperse the noble metal as color-developing component into the colored film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.05.2006

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103646

(P2000-103646A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 3 C 17/25

C 0 3 C 17/25

A 4 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-277372

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72)発明者 佐野 康人

千葉県市川市中国分3丁目19番3号 エ
ヌ・イー ケムキャット株式会社市川研究
所内

(74)代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC08 FA01 FA22 FB05

(54)【発明の名称】 ガラス等の無機材料の透明着色用組成物

(57)【要約】

【課題】 安価に製造することができ、優れた耐久性を有する透明着色膜が得られる組成物を提供すること。

【解決手段】 金化合物、珪素化合物、チタン化合物、ビスマス化合物、樹脂及び有機溶剤を含有することを特徴とするガラス透明着色用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金化合物、珪素化合物、チタン化合物、ビスマス化合物、樹脂及び有機溶剤を含有することを特徴とするガラス等の無機材料の透明着色用組成物。

【請求項 2】 更に銀化合物、パラジウム化合物及び白金化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 に記載の透明着色用組成物。

【請求項 3】 金化合物、珪素化合物、チタン化合物、銀化合物、パラジウム化合物及び白金化合物の少なくとも 1 種が、これらの元素の有機化合物である請求項 1 又は 2 に記載の透明着色用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安価に製造することができ、ガラス等の無機材料（以下単に「ガラス」又は「ガラス基材」という）表面に優れた耐久性を有する透明着色膜を得るための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス基材に透明な着色を施すため、従来よりイオン交換法、スパッターリング法、樹脂フィルム法、基材ガラス着色法、ラスターによる着色法等が知られている。

【0003】上記各種の方法において、イオン交換法は、ガラス基材とイオン交換する銀や銅等の金属を含むペーストをガラス基材に塗布し、焼成して金属のコロイド発色により着色ガラスを得る方法であるが、この方法では、パターン形成はできるが、イオン交換する金属が銀や銅等に限られるため、得られる色調が制限されるという問題がある。

【0004】又、ガラス基材に金属膜を蒸着するスパッターリング法は、パターン形成と色調に制限を受け、装置が高価で製造コストが高いという問題がある。又、ガラス面に着色した樹脂を貼る樹脂フィルム法は、合わせガラスの中間膜にする場合は、種々の色調を採用でき、耐久性も得られるが、パターン形成に制限があり、製造コストが高いという問題がある。

【0005】更にガラス表面に着色フィルムを貼る場合は、パターン形成と色調に制限はないが、耐久性が劣るという問題がある。又、ガラス原料に着色剤を添加する基材ガラス着色法はパターン形成ができないという問題がある。ラスターによる着色法は、ラスターが液状であるためパターン形成が困難で、ガラス質膜形成用に鉛等の有害成分を含んでいる場合があるという問題がある。

【0006】そこで、これらの問題を解決する方法として、貴金属の超微粒子、卑金属の金属有機化合物、樹脂及び有機溶剤を含んでなるペースト状の組成物をガラス基板上に塗布する方法が提案された（特開平 8-259260 号公報、特開平 8-283040 号公報、特開平 9-268030 号公報、特開平 10-25134 号公報等）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の貴金属の超微粒子を含むペースト組成物は、該ペースト組成物を得るために、貴金属の超微粒子を前処理する必要がある。即ち、真空蒸着法により、先ず、ガラス等の基板上にナイロン、ポリカーボナート等の高分子層を蒸着させ、更に真空蒸着法により、前記高分子層に貴金属を蒸着させる。次いで、貴金属層が付着した高分子層を加熱し、高分子層内に貴金属を分散させる。次に、これを有機溶剤に混合し溶解させて貴金属の超微粒子を均一に分散させた超微粒子分散ペーストを得る。そして、この超微粒子分散ペーストと他の成分とを混合してペースト組成物を得る。

【0008】このような複雑な前処理を経て得られたペースト組成物はコストが高いという問題を有している。従って本発明の目的は、安価に製造することができ、優れた耐久性を有する透明着色膜が得られる組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、金化合物、珪素化合物、チタン化合物、ビスマス化合物、樹脂及び有機溶剤を含有することを特徴とするガラス透明着色用組成物を提供する。上記組成物は、更に銀化合物、パラジウム化合物及び白金化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有することができる。又、上記の化合物は少なくとも 1 種、更には全てが有機化合物であることが好ましい。

【0010】本発明の組成物を用いることにより、ガラス表面にパターン形成に優れ、焼成後、多様な色調に着色でき、優れた耐久性を有する透明着色膜を形成することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明で使用する金（Au）化合物は、後述する有機溶剤中に溶解若しくは微分散可能な材料であれば金有機化合物でも金無機化合物でもよい。より好ましい金化合物は金有機化合物である。金化合物は、本発明により得られる透明着色膜の主要な発色成分であり、焼成により金コロイド粒子が生成し、該粒子のプラズモン共鳴吸収により発色してガラス基材を着色する。

【0012】本発明において好ましく用いられる金有機化合物としては、酸素又は硫黄が介在した金有機化合物であり、例えば、有機酸塩類や樹脂酸塩類が挙げられる。有機酸塩類としては、ネオデカン酸金、オクチル酸金、ナフテン酸金が挙げられ、樹脂酸塩類としては、金樹脂酸硫化バルサムが挙げられる。又、金メルカプチドを用いることもできる。本発明の組成物中の金化合物の含有量は、所望する膜の着色濃度に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を 100（重量）とした場

合、金属Auとしてその0.1~7重量%、更に好ましくは0.3~4重量%を占める量であることが好ましい。

【0013】本発明で使用する珪素(Si)化合物は、後述する有機溶剤中に溶解若しくは微分散可能な材料であれば、珪素有機化合物でも珪素無機化合物でもよい。後述する有機溶剤中への溶解性を考慮すると、より好ましい珪素化合物は珪素有機化合物である。珪素化合物は、焼成後、酸化珪素となり着色膜を構成するガラス成分の1種となる。酸化珪素は、金の吸収ピークに大きな影響を与えることなく着色膜を赤色の色調に発色させる。又、珪素化合物は着色膜の耐酸性や耐摩耗性を改善する効果がある。

【0014】本発明において好ましく用いられる珪素有機化合物としては、例えば、オルガノポリシロキサン類、テトラアルコキシシラン化合物類が挙げられる。オルガノポリシロキサン類としては、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等が挙げられ、テトラアルコキシシラン化合物類としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。又、珪素樹脂酸塩や珪素メルカプチド等を用いることもできる。本発明の組成物中の珪素化合物の含有量は、所望する着色膜の色調に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を100(重量)とした場合、金属Siとしてその0.1~7重量%、更に好ましくは0.5~4重量%を占める量であることが好ましい。

【0015】本発明で使用するチタン(Ti)化合物は、後述する有機溶剤中に溶解若しくは微分散可能な材料であれば、チタン有機化合物でもチタン無機化合物でもよい。後述する有機溶剤中への溶解性を考慮すると、より好ましいチタン化合物はチタン有機化合物である。本発明において使用するチタン化合物は、焼成後、酸化チタンとなり着色膜を構成するガラス成分の1種となる。酸化チタンは金の吸収ピークを長波長側へシフトさせ、着色膜を青色系の色調に発色させる。又、チタン化合物は着色膜の耐アルカリ性を改善する効果がある。

【0016】本発明において好ましく用いられるチタン有機化合物としては、例えば、テトラアルコキシチタン化合物類、チタンキレート化合物類が挙げられる。テトラアルコキシチタン化合物類としては、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、チタンエチルアセトアセテート等が挙げられ、チタンキレート化合物類としては、チタンアセチルアセトネート、オクチレングリコールチタネート等が挙げられる。又、チタン樹脂酸塩やチタンメルカプチド等を用いることもできる。本発明の組成物中のチタン化合物の含有量は、所望する着色膜の色調に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を100(重量)とした場合、金属Tiとしてその0.1~7重量%、更に好ましくは0.2~4重量%を占め

る量であることが好ましい。

【0017】本発明で使用するビスマス(Bi)化合物は、後述する有機溶剤中に溶解若しくは微分散可能な材料であれば、ビスマス有機化合物でもビスマス無機化合物でもよい。後述する有機溶剤中への溶解性を考慮すると、より好ましいビスマス化合物はビスマス有機化合物である。ビスマス化合物は、焼成時においてビスマスが他の卑金属と合金化し易く、合金化した着色膜の融点を低下させる作用がある。このため、焼成温度が低くても良質の着色膜が得られ、又、発色成分である貴金属を着色膜中に高度に分散させる効果がある。酸化ビスマスは、酸化チタンと同様に金の吸収ピークを長波長側へシフトさせ、着色膜を青色系の色調に発色させる。

【0018】本発明において好ましく用いられるビスマス有機化合物としては、例えば、ナフテン酸ビスマス、オクチル酸ビスマス等の有機酸塩類、ビスマス樹脂酸塩、ビスマメルカプチド等が挙げられる。本発明の組成物中のビスマス化合物の含有量は、所望する着色膜の色調に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を100(重量)とした場合、金属Biとしてその0.1~7重量%、更に好ましくは0.2~4重量%を占める量であることが好ましい。尚、上記ビスマス化合物は、形成される着色膜の各種物性に優れた効果を与え、ビスマス化合物を含まない組成物から形成された着色膜は、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐摩耗性に劣ることになる。

【0019】本発明において使用する樹脂は、本発明の組成物に適度な粘性を付与し、スクリーン印刷を可能とする樹脂である。用いる樹脂は有機溶剤に可溶で、前記金属化合物の溶解性に悪影響を与えず、焼成時に膜形成を阻害しないものであれば特に制約はない。本発明に用いる樹脂の好ましい例としては、例えば、尿素樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。組成物中の樹脂の含有量は、スクリーン印刷条件に応じて適宜選択すればよい。一般的には組成物全量中で約10~80重量%を占める量である。

【0020】本発明において使用する有機溶剤は、前記金属化合物及び樹脂を溶解若しくは微分散させ、組成物を均一な液状若しくはペースト状に保持する。又、有機溶剤の含有量を調整することによって、樹脂とともにスクリーン印刷に適する粘性を付与する。用いる有機溶剤は前記金属化合物及び樹脂の溶解性若しくは微分散性に悪影響を与えないものであれば特に制約なく用いることができる。本発明に用いる有機溶剤の好ましい例としては、例えば、テルピネオール、テレピン油、ジベンテン等のテルペン系溶剤、トルエン、ブチルカルビトールアセテート、シクロヘキサノール等が挙げられる。組成物中の有機溶剤の含有量は、スクリーン印刷条件や印刷後の所望する乾燥速度に応じて適宜選択すればよい。一般的には組成物全量中で約1~50重量%を占める量であ

る。

【0021】本発明の好ましい実施形態では、上記の本発明の組成物に、更に銀（Ag）化合物、パラジウム（Pd）化合物及び／又は白金（Pt）化合物を含有させることができる。上記の各化合物は、前記組成物中に溶解若しくは微分散可能な材料であれば有機化合物でも無機化合物でもよい。前記組成物中への溶解性を考慮すると、より好ましい化合物は上記元素の有機化合物である。

【0022】本発明で使用する事ができる銀化合物は、それ自体はガラス基材中に分散してガラス基材を黄色にコロイド発色する。本発明においては、青色に発色させる前記組成物に銀化合物を含有させて緑色の発色を得ることができる。本発明において好ましく使用される銀有機化合物としては、例えば、ネオデカン酸銀、オクチル酸銀、ナフテン酸銀等の有機酸塩類、銀樹脂酸塩、銀メルカプチド等が挙げられる。上記組成物中の銀化合物の含有量は、緑色の所望する濃淡に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を100（重量）とした場合、金属Agとしてその0.1～5重量％、更に好ましくは0.1～4重量％を占める量であることが好ましい。

【0023】又、パラジウム化合物は、これを前記組成物に含有させることによって、形成される着色膜を茶色系の色調に発色させることができる。本発明において好ましく使用されるパラジウム有機化合物としては、例えば、ネオデカン酸パラジウム、オクチル酸パラジウム、ナフテン酸パラジウム等の有機酸塩類、パラジウム樹脂酸塩やパラジウムメルカプチド等が挙げられる。上記組成物中のパラジウム化合物の含有量は、茶色系の色調の所望する濃淡に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を100（重量）とした場合、金属Pdとしてその0.1～5重量％、更に好ましくは0.1～2重量％を占める量であることが好ましい。

【0024】又、白金化合物は、これを含有させることによって着色膜を灰色系に発色させることができる。本発明において好ましく用いられる白金有機化合物としては、例えば、ネオデカン酸白金、オクチル酸白金、ナフテン酸白金等の有機酸塩類、白金樹脂酸塩、白金メルカプチド等が挙げられる。上記組成物中の白金化合物の含有量は、灰色系の所望する濃淡に応じて適宜選択することができるが、組成物全体を100（重量）とした場合、金属Ptとしてその0.1～5重量％、更に好ましくは0.1～3重量％を占める量である。

【0025】本発明においては、上記の各元素の化合物の他にも、例えば、鉄、マンガ、コバルト、ロジウム、イリジウム等の他の元素の有機又は無機化合物を組

成物に含有させて、形成される着色膜の色調を微妙に調整することができる。これらの他の元素の含有割合は、組成物全体を100（重量）とした場合、元素としてその0～3重量％の範囲で使用する事が好ましい。

【0026】上記の各成分を混合し、ミキサーや3本ロールミルを用いて混練し、本発明のペースト状の組成物を得ることができる。このようにして得られた本発明の組成物は、スクリーン印刷法や他の従来知られた塗布方法によりガラス基材に塗布し、乾燥して有機溶剤を揮散させた後、大気中、通常は500～800℃、好ましくは600～700℃で、通常は2～10分間、好ましくは4～7分間焼成し、ガラス基材に透明着色膜を形成させることができる。本発明の組成物は、日除け用や美観のため、建物の窓ガラス、自動車の窓ガラス、家具類等の板ガラス等に適用することができる他、ガラスと同様な無機材料、例えば、陶磁器表面等の透明着色にも使用することが可能である。

【0027】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例及び比較例において「％」は特に断りのない限り「重量％」を示す。先ず、下記のそれぞれの金属有機化合物、樹脂及び有機溶剤としてテルピネオールを用いてミキサーで混合し、次いで3本ロールミルで混練して表1に示す組成の本発明の実施例及び比較例のペースト状組成物を調製した。

【0028】・Au有機化合物：テレピン油に溶解したAu樹脂酸硫化バルサム（金属Au；25％）

・Si有機化合物：テレピン油に溶解したポリジメチルシロキサン（金属Si；10％）

・Ti有機化合物：テトラ-n-ブトキシチタン（金属Ti；14％）

・Bi有機化合物：オクチル酸ビスマスのオクチル酸溶液（金属Bi；26％）

・Ag有機化合物：メルカプタン銀のトルエン溶液（金属Ag；30％）

・Pd有機化合物：オクチル酸パラジウムのオクチル酸溶液（金属Pd；15％）

・Pt有機化合物：テレピン油に溶解したPt樹脂酸硫化バルサム（金属Pt；12％）

・Cr有機化合物：オクチル酸クロムのオクチル酸溶液（金属Cr；10％）

・Pb有機化合物：ナフテン酸鉛のナフテン酸溶液（金属Pb；24％）

・樹脂：アスファルトのテルピネオール溶液にブチル化尿素樹脂を溶解し、加熱してゲル化したもの。

【0029】

【表1】

表1

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
Au有機化合物	6.0	4.6	5.2	4.2	7.0	7.0	5.4	5.4
Si有機化合物	28.0	21.5	21.7	8.4	25.0	30.0	15.0	10.8
Ti有機化合物	2.0	1.5	8.7	7.2	10.0	10.0	13.0	10.4
Bi有機化合物	4.0	9.2	8.7	8.4	10.0	10.0	—	—
Ag有機化合物	—	—	—	2.0	—	—	—	—
Pd有機化合物	—	—	—	—	2.0	—	—	—
Pt有機化合物	—	—	—	—	—	2.0	—	—
Cr有機化合物	—	—	—	—	—	—	0.7	3.1
Pb有機化合物	—	—	—	—	—	—	1.5	1.5
樹脂	50.0	50.0	50.0	60.0	43.0	39.0	60.0	60.0
テルピネオール	10.0	13.2	5.7	9.8	3.0	2.0	4.4	8.4

上記表中の数値は組成物全体を100（重量）とした場合の重量％である。

【0030】＜性能評価例＞実施例1～6及び比較例1～2の組成物を、100×100×3.5mmのソーダライムガラス板に、355メッシュのポリエステル製スクリーンを用いてスクリーン印刷し、次に、90℃で10分間乾燥した後、660℃で4分間焼成して表2に示す色調を有する透明着色膜が形成されたガラス板を得た。これらのガラス板を次の各評価試験に供した。

【0031】耐酸性試験：ガラス板を0.1N硫酸水溶液に24時間浸漬した後、目視で色調の変化を調べた。又、光度計で透過率を測定した。○：変化なし △：やや脱色 ×：脱色耐アルカリ性試験：ガラス板を0.1N水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬した後、目視で色調の変化を調べた。又、光度計で透過率を測定し

＊た。○：変化なし

20 【0032】耐溶剤性試験：ガラス板をガソリンに24時間浸漬した後、目視で色調の変化を調べた。又、光度計で透過率を測定した。○：変化なし

耐摩耗性試験：テーバー摩耗試験機（東洋精機製作所製）を用いて、ガラス板の着色面に250gの荷重をかけ、回転速度60rpmで100回転させた後、目視で着色面の状態を観察した。○：剥離なし ×：完全剥離

【0033】各試験結果を表2に示す。尚、各評価試験に供する前の透過率（初期透過率）を併せて示す。又、耐酸性、耐アルカリ性及び耐溶剤性の各試験後の透過率と初期透過率との差を初期透過率で除した値を百分率の絶対値で表した透過率変化（％）で示す。

【0034】

【表2】

表2

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
色調	赤色	紫色	青色	緑色	茶色	灰色	青色	緑色
初期透過率（％）	27.4	26.8	22.4	26.6	27.8	25.6	29.6	45.4
耐酸性試験 色調変化 透過率変化	○ 0.7	○ 0.4	○ 0.4	○ 1.1	○ 0.4	○ 0.4	△ 12.1	× 86.8
耐アルカリ性試験 色調変化 透過率変化	○ 1.8	○ 1.5	○ 0.9	○ 0.4	○ 0	○ 0.4	○ 1.9	○ 14.4
耐溶剤性試験 色調変化 透過率変化	○ 0.4	○ 0.7	○ 0.9	○ 0.4	○ 0	○ 0.4	○ 0.8	○ 11.5
耐摩耗性試験	○	○	○	○	○	○	×	×

【0035】表2より、実施例1～6の組成物からなる着色被膜は、耐酸性試験、耐アルカリ性試験及び耐溶剤性試験後、いずれも色調の変化は見られなかった。一方、ビスマスを含まず且つ従来のレストランに用いられてきたクロム及び鉛を含有した比較例1～2の組成物からなる着色被膜は耐酸性試験で脱色が見られた。又、実施例1～6の組成物からなる着色被膜は、上記3種類の試験後、透過率の変化は非常に少ない。これに対してビスマスを含まない比較例1～2の組成物からなる着色被膜は透過率の変化が大きく、耐久性に劣る。又、耐摩耗性試験では、ビスマスを含まない比較例1～2の組成物からなる着色被膜は完全に剥離したが、実施例1～6の組

成物からなる着色被膜は剥離がなく、密着性が高い。このように、本発明の組成物からなる着色被膜は、酸、アルカリ、溶剤に対して優れた耐性を有しており、更に耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0036】

【発明の効果】本発明の組成物は、安価に製造することができ、酸、アルカリ、溶剤及び摩耗に対して優れた耐久性を有する着色被膜を形成することができる。本発明は、実用上有用である。更に本発明の組成物は、ガラスと同様な無機材料、例えば、陶磁器等の透明着色にも使用することが可能である。